

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-145103

(43)Date of publication of application: 08.09.1982

CO8F 8/48

(71)Applicant: KURARAY CO LTD

(1)22)Date of filing:

03.03.1981

(72)Inventor: TAKAMATSU HIDEO

KONO NAOTAKE

#### (54) PRODUCTION OF CYCLIZED POLYMER

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a cyclized polymer excellent in abrasion resistance, chemical resistance and adhesiveness, by cyclizing a specified low-MW isoprene polymer to which a maleic anhydride (derivative) has been added.

CONSTITUTION: A modified polymer is obtained by adding 0.3W12mol%, per isoprene monomer unit of polymer, maleic anhydride (derivative) to a low-MW isoprene polymer, cis-1,4-addition content ≤70%, viscosity-average MW10,000W 150,000, obtained by an anionic polymerization method, carrying out an addition reaction of the mixture by heating in the presence or absence of a solvent or a radical catalyst. Next, this modified polymer is dissolved in a solvent so that the concentration is 5W80% and then cyclized at room temperature to 200° C for 2W10hr in the presence of an organic sulfonic acid, a Friedal-Crafts catalyst, etc., so that the iodine value of the cyclized polymer is 100W300.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(9) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

<sup>四</sup>公開特許公報(A)

昭57—145103

1 Int. Cĺ.³C 08 F 8/48

識別記号

庁内整理番号 6946—4 J ❸公開 昭和57年(1982)9月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

#### 砂環化重合体の製造方法

@特

質 昭56—30686

@出

頁 昭56(1981)3月3日

**@発 明** 

者 高松秀雄

茨城県鹿島郡波崎町太田98

仍発 明 者 港野尚武

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑪出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

邳代 理 人 弁理士 本多堅

明 超 鲁

1. 発射の名称

環化重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

低分子量シェン重合体を環化する際に、低分子量シェン重合体としてシスー(4 結合量 7 0 %以上、分子量 1 0,0 0 0~1 5 0,0 0 0 の低分子量イソブレン系重合体に無水マレイン酸またはその誘導体を前記重合体のイソブレン単量体単位あたり 0.5~1 2 モル労付加した変性重合体を用いることを特徴とする現化重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特定の官能基を有する化合物によつ て変性された低分子量イソプレン系置合体を出発 原料として用いる環化置合体の製造方法に関する。

天然ゴム(NR)や合成イソプレンゴム(IR) 等のイソプレン系ゴムは、酸性触媒の存在により 容易に現化され、それによつて得られる現化ゴム は、ポリオレフィンに対する付着性、金属等への 接着性、耐摩製性および耐薬品性に優れる等の特 長を有しており、接着剤、塗料、印劇インキ用ビ ヒクル、電気絶縁材料等に利用されてきた。また 近年、分子機に反応性の高い二重結合を有するこ とから感光性材料への応用も試られている。

しかしながら、従来より環化重合体の出発原料として用いられてきた天然ゴム(NA)や合成イソプレンゴム(IA)は、極めて分子性の高い反応を行ならとしても低濃度で行なわざるを得ず、その生産性は極めて低いものであった。また、低闘型分濃度の反応により生運性を関外視してつ低性のれた環化ゴムは、アルキッド樹脂のような極性のれた環化ゴムは、アルキッド樹脂のような極性のみならず、ボリオレフィンや金属に対する接性もかならずしも充分なものでなかった。

これらの欠点を解消するため、低分子量ゴムを 用いることが確々提案されてはいるが、それから はられる現化煮合体もまた、接着性、樹脂との相 俗性の点で充分満足できるものではない。

本発明者罪は、接着性、歯脳との相俗性に使れ

特開昭57-145103(2)

本発明の製造方法において、まず第一に重要なことは、環化される変性重合体のペースとなる低分子量イソプレン系置合体が、特定のこりロ構造および分子量を有するものを用いることである。すなわち、前記低分子量イソプレン系量合体としては、そのシスー 1.4 結合が 7 0 % 以上で、かつ

される極限粘度([1]) により次式から算出される ものである。

#### $[7] = 1.21 \times 10^{-4} \text{ My}^{4.77}$

このような特定のミクロ構造および分子量を有する低分子量イソプレン系置合体としては、アニオン宣合法によつて得られた低分子量との主要合体、天然ゴム(NB)やチーダラー触媒を用いて製造の合成イソプレンゴム(IB)等のによって得られる酸ののののが子量インプレン系が挙げられる。した系を多くで、アニオン重合法によって得られた低分子量イソプレン国合体が好ましい。

前述したアニオン重合法によつて製造される低分子量イソプレン系ゴムは、イソプレン単量体あるいはイソプレン単量体と少量のブタジエンやステレン等のイソプレンと共富合しうる単量体とを重合搭集の存在下あるいは不存在下にリテクム系

分子量が10,000~150,000 であることが必要で. . ある。

シスー 1.4 結合量が上記範囲より少な過ぎると、 最終的に得られる環化富合体がフィルムとしての 性能が劣つたものとなり、例えば強料、印刷イン キとして用いた場合にその強膜が脆いものとなり、 実用に供し得ない。したがつてこのような観点か ら好ましくはシスー 1.4 結合量 8 0 %以上が望ま しい。なお、このシスー 1.4 結合量は赤外線吸収 スペクトル法により求められるものである。

また、分子量が 1 0,0 0 0 未満であると、得られる環化重合体は、そのフィルム物性が悪く、陰料として使用した場合に強膜が劣化しやすく、脆いものとなる。逆に分子量が 1 5 0,0 0 0 0 を越えると、得られる環化重合体は溶剤に溶解して使用する場合に磨液粘度が高くなり過ぎて作業というのとなってしまう。 このような点より、より望ましい分子量は 2 0,0 0 0~8 0,0 0 0 0 程度である。なお、本発明でいう分子量とは粘度平均分子量(Mv)を意味し、3 0 でのトルエン溶液中で測定

**取合触媒を用いて重合することによつて得られる。** リチウム系置合触媒の代表的な例としては、金属 リチウム、またはメチルリチウム、プロピルリチ ウム、ブチルリチウム、 αーナフチルリチウム、 メチレンジリチウム あるいほジスチレニルリチウ ム等の有機りチウムなどが挙げられる。低分子量 1リプレン系重合体の分子量は、よく知れている ように、イソプレン単量体と触媒との使用比率で 容易に制御される。また薫合触媒は罵合の制御が 容易であり、使用する方が適切であり、その粥と してはn-ブタン、イソペンタン、n-ヘキサン、 πーヘプタン、ペンゼンあるいはキシレン等の不 活性泉化水素が挙げられるが、電合系に無件の炭 化水素化合物が存在すると得られる重合体のシス - 1.4 結合量が小さなものになる場合が多いので その使用に際しては留意しなければならない。

このような特定のミクロ構造および分子量を有する低分子量イソプレン系重合体は、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、マレインでミドあるいはマレインイミド等の無水

特開昭57-145103(3)

マレイン酸誘導体を付加させることによつて変性 低分子量イソプレン系質合体にされ、選化賞合体 の出発原料とされる。低分子量イソプレン系置合 体への無水マレイン酸またはその誘導体の付加反 応は、例えば低分子量イソプレン系置合体中に無 水マレイン酸またはその誘導体を加えて、搭謀ま たはラジカル触媒の存在下または不存在下に加熱 反応することによつて容易に行なうことができる。 ととで使用される溶媒としては、ローブタン、コ ーヘキサン、αーヘプタン、シクロヘキサン、ペ ンゼン、トルエンあるいはキシレン、さらにはそ れらのハロゲン化物であるハロゲン化炭化水業が 挙げられる。なお、本発明において使用される変 性低分子量イソプレン系置合体とじては、上述し た変性低分子量イソプレン系重合体の他に、低分 子量イソプレン系置合体に付加導入された無水マ レイン酸基等に、例えばPートルエンスルフォン 酸のような触媒の存在下または不存在下にメタノ ール、エタノール、プロパノール等のアルコール を反応させて無水マレイン酸等に基づくカルポキ

これらの変性低分子量イソプレン系重合体のなかでも、それ自身の長期間にわたる粘度安定性の点から無水マレイン酸を付加した変性イソプレン系電合体よりも、該変性低分子量イソプレン系重合体の無水マレイン酸基をアルコール誘導体、アミン類の誘導体、イミド類の誘導体の形となって

いる変性低分子量イソプレン系重合体が好ましい。 とのようにして本発明の製造方法における環化 重合体の出発原料である、変性低分子量イソプレ ン系貫合体が製造されるが、ことで重要なととは、 低分子量イソプレン系重合体に付加される無水マ レイン酸またはその酵導体の量(以下、付加量と いう)が前記重合体のイソプレン単量体単位に対 して0.5~12モル%でなければならないという ことである。すなわち、付加量が低過ぎると最終 的に得られる現化重合体において接着性や、衝撃 との相常性の改良効果が乏しいものとなり、また 遊に付加量が多過ぎると落液とした場合に粘度が 高くなり過ぎて作業性の着しく思いものとなつて しまい、所期の目的を達成することができなくな る。このような観点からより好ましい付加量はす ~6モル%である。

変性低分子量イソプレン系蛋合体の頭化方法は、 従来より行なわれている公知の方法が用いられる。 例えば、変性低分子量イソプレン系量合体を、ペ ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族良化水素 の啓媒に啓解した後に、遺硫酸またはワートルエ ンスルホン酸等の有機スルフオン酸類、四塩化ス ズ、四塩化チタン等のフリーデルクラフツ触媒、 塩化水素、臭化水素等のハロゲン化水素、三塩化 ホゥ楽等の非金属ハロゲン化物、あるいは五酸化 リン、三塩化ホスホリン等のリン化合物を加えて 加熱することにより得られる。また核変性低分子 量ィソプレン系ゴム重合体を界面活性剤の存在下 または不存在下に水を分散させ、水性分散体とし た後に前述の触媒を添加し、加熱反応させること によつても得られる。また、直接ロール等により 触媒とともに加熱風合することによつても得ると とが可能である。かかる職化反応において、本発 料の主旨を損なわない程度に天然ゴム( N.R.)や 合成イソプレンゴム(IR)を混合して用いると とも可能である。裕族中で反応を行なう場合には 変性低分子量イソプレン系ゴム 貫合体の濃度は 5 ~80%程度で行なうことができる。反応はいず れの方法をとるにしても、室風~200℃、好まし くは80~150℃の範囲で2~10時間行なわれ

5周昭57-145103(4)

· 3 。

環化皮心は、環化量合体のヨウ素価が100~300となるよう、反応温度、反応時間、反応系の機度を決めて行なわれる。ヨウ素価が100より小さいと得られる現化重合体は脆いものとなってしまい、 盤料、印刷インキ等の用途への適用は不可能となる。またヨウ素価が300より大きいと、得られる現化重合体の接着性、搭着性が不充分となり、好ましくない。かかる観点よりより好ましいョウ素価は170~280の範囲にある。

本発明の方法によって得られる環化置合体は、 本来それが有している耐摩擦性、耐薬品性等の特 性を具えていることは無論のこと、改善された接 着性、ポリオレフィン等への密着性、アルキッド 樹脂等への極性樹脂への相溶性に特徴を有してい るものである。

このような森化重合体は、必要に応じて種々の 配合剤を添加して印刷インキ、ポリオレフイン用 塗装剤、防水防蝕用塗料、コーテイング剤、コン クリート等の防水浸潤剤、耐薬品コーティング剤、

は 3 1.0 0 0 であった。 この低分子量イソプレン国合体をトルエンに溶解した後、無水マレイン酸を前配用合体 1 0 0 重量部に対して 0・4~ 2 0萬量部底がし、1 8 0 での雰囲気中で提押することにより無水マレイン酸が低分子量イソプレン重合体のイソプレン単量体あたり 0.2 7~1 3.2 モル多付加した変性低分子気イソプレン重合体を存た。

前配変性低分子銀イソブレン重合体 1 0 0 貮最 部をトルエン 1 0 0 重量部に溶解し、触線として Pートルエンスルホン酸 5 貮量部を添加し、100 で免拌して環化反応を行なった。 反応 終了後、冷却し、アンモニア水(2 5 %濃度) 4 重量部を添加して反応を停止し、次いで反応密 を水洗した後、メタノール中に注ぎ込んで環化軟 を水洗した後、メタノール中に注ぎ込んで環化軟 合体を分別し、乾燥した。

得られた環化度合体は、黄褐色の固体であり、 ウィイス法にで評価したヨク素価は、第1表のと おりであつた。なお、変性低分子量イソプレン富 合体の代りに、未変性低分子量イソプレン重合体 を用いて環化反応を行なつたところ、ョク素価が 電気絶縁材、ゴムと金属等の接着剤、フォトレジスト等の感光性樹脂材料、またはゴムの硬度、モジュラス等の改良のための配合剤として好ましく用いられる。さらには、天然ゴム(NR)や合成イソブレンゴム(IR)等から得られる現化配合体(環化ゴム)に対する、接着性、相溶性等の改良するための配合剤として用いられる。

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明 するが、本発明はそれらの実施例になんら限定さ れるものではない。

#### 実施例 1

耐圧原合容器にnーヘブタンを密媒としてイソブレン単層体を仕込み、次いで触媒としてnーブチルリチウムを抵加し、不活性ガス存在下、 6 0 でで 5 時間預合し、重合終了後至合溶液を水洗し、低圧下に乾燥して粘稠な液状の低分子量イソブレン更合体を得た。なお該重合体について赤外線吸収スペクトル法および粘度法によりシスー 1.4 結合量は 8 5 光であり、粘度平均分子量

?09で、黄褐色の環化賞合体が得られた。

とのようにして得られた職化員合体 2 0 重量部 を各々トルエン100萬量部に溶解し、これに酸化 チタン20重量部を加えて、いわゆるインキ配合 物とした。この配合物を 0.2 mmのパーコータによ り低密度ポリエチレンフィルム上に塗布し、1晩 室々にて乾燥した。次いで得られた嫩膜にセロテ 一プを貼り、次いでセロテープをはがし、その時 にセロテープによる蛗膜の剝離が認められるか否 かのセロチープ剥離試験に供し、環化電合体を含 むインキ配合物のポリエチレンフイルムに対する 接着性を評価した。その結果を第1安に示した。 その結果については、まつたく剝離が認められな い場合を「優」で、10数回に1回の割合で極く一 部に剥離が認められる場合を[可] で、また、毎回 一郎に刺離が認められる場合を「不可」で表わした。 また、同様に、インキ配合物が適布された前記 ポリエチレンフイルムを手で20数回もみ、塗膜 面の状態の変化を観察し(以下、耐もみ性試験と 称す。)、もみによる強展面のひび割れの生成状

特開昭57-145103(5)

祝を評価した。その結果を第1姿に示した。その 結果については、ひび割れがまつたく認められない場合には「優」、ひび割れがたまに認められる場合には「可」、およびひび割れが多数認められる場合には「不可」で安わした。

また、頭化蛋合体10重量部およファルキッド
355-50)10重量部をトルン100度量部に、変数をトルン100度量部に対するので、変数をいい、では、変数をいい、では、変数をない、では、変数をない、では、変数をない、では、変数をない、では、変数をない。のののでは、ないののののでは、では、では、変数をは、がいる。をは、がいる。をは、がいる。をは、がいる。をは、がいる。ないののののののでは、では、がいる。ないののののでは、では、がいる場合には、がいる場合には、がいる場合には、を発行で、ないるので、ないのので、ないのののでは、では、がいる。ながいる。ながいる。なが、ないる。なが、ないのののでは、では、がいる。なが、は、では、がいる。なが、は、では、を発行で、ないる。などには、を発行を発行して、といるので、といるので、といるので、といるので、というので、というに、というので、というのでは、を発行を発行を表しては、を発行を発行しませがある。などには、を発行を発行しているのでは、を発行を発行を表しては、を発行を表しては、を発行を表している。などのは、を発行を表している。などのは、を表しては、を発行を表している。などは、を表している。などのでは、を表している。などのでは、ないの

#### 第 1 安

į	1	2	5	4	5	6	7.	В
変性 PIPの MAnの付加 能(モル%)	o	0.27	0,35	1.1	3.3	5.9	11.9	12.5
環化重合体 のヨウ素価 (ウイイス法)	209	211	211	212	215	217	220	220
セロテープ 剥離試験 病果	ı	可	良	<b>9</b> £	便	Œ	便	便
耐もみ性 試験結果	不可	不可	良	便	便	錘	優	便
相溶性試験病果	不可	町	缓	優	<b>9</b> E	優	हुत	不可

#### 実施例2

無水マレイン酸の低加量を2重量部とすること 以外は、実施例1と同様にして、無水マレイン酸 の付加量が1.5 モル%の変性低分子量イソプレン 重合体を得た。

この変性低分子量イソブレン重合体 100 倉屋 部をトルエン 50 重量部に溶解し、触媒として機 硫酸(98%) 5 重量部および四塩化チタン 5 重 量部を添加し、100 ℃の温度で攪拌し、理化反 応を行なつた。反応終了後は、実施例 1 と同様に して現化重合体を分別し、乾燥した。

得られた現化展合体は、黄褐色の固体であり、 そのヨク素価は 2 D 1 であつた。

この現化東合体を、実施例1と同様に、セロテープ制態試験、耐もみ性試験および相密性試験に 供し、その接着性および相略性等の性能を調べた。 その結果を第2表に示すが、前配理化重合体は、 いずれの試験においても優れた性能を示すもので あつた。

実施例 3

この変性取合体 100 扉景部をトルエン 100 東景部に溶解し、触媒として P ートルエンスルホ ン酸 10 重景部を添加し、100 ℃に保持して機 体下に反応を行なつた後、アンモニア水 10 重層 部の級加により、反応を停止し、反応液を水洗し た後、メタノール中に注ぎ、環化重合体を分別し、 次いで乾燥した。

とのようにして得られた現化賞合体は、黄色の 間体であり、ヨウ素価 2 5 8 のものであつた。

この現化順合体を、実施例(と同様に、セロテ

**時間857-145103(6)** 

第 2 表

ープ制能試験、耐もみ性試験、および相解性試験 に供し、その性能を関べた。その結果を第2度に 示すが、この環化蛋合体は、接着性、相磨性に優 れたものであつた。

#### 実施例4

実施例1で用いた無水マレイン酸を付加した変性低分子量イソプレン重合体に、ジメチルアミノプロピルアミンを加え、付加した無水マレイン酸落を半アミド化し、さらに該半アミド化物を150で加熱することにより、N-(ジメチルアミノプロピル)-マレインイミドが付加した変性低分子量イソプレン重合体を得た。

該変性重合体を用い、実施例1と同様の方法により悪化反応を行ない、黄褐色でヨウ素価が227の甲化重合体を得た。

この現化重合体を実施例1と同様に、セロテープ制能試験、耐もみ性試験および相溶性試験に供し、その性能を関べた。その結果を第2表に示すが、この現化重合体は、接着性、相溶性に優れたものであつた。

#### :使用した銀化重合体 実施例2 実施例 5 実施例4 の(製造) 実施例 セロテーブ創組試験 優 優 # の結果 耐もみ性試験の結果 4 æ .. ........... 相称性試験の結果 優 徰

第1表から明らかなように、実施例2~4で得られた現化電合体は、いずれも優れた密着性。 樹 町 との相 解性を示すが、比較例1の現化電合体は 密 新 性 も 不 充分で あり、また相 啓 性 も 劣るもので ある。

特許出願人 株式会社 クラレ 代 明 人 弁理士 本 多 駅

#### 手統補正書(自発)

昭和56年第月2日

特許庁長宮 島田春樹 殿 1、事件の表示

物顧昭 56 - 50 68 6 号

- 発明の名称
   環化監合体の製造方法
- 3. 補正をする者 事件をの関係 特許出顧人 令教市済ま 1 6 2 1 番地 (108) 株式会社 ク ラ レ
- 4. 代 理 人

合数市清津青江山2045の1 株式会社 ク ラ レ 内 電話 合数 0864(23)2271(代表) # 厚 ± 本 多 堅



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の個

#### 6. 補正の内容

- (1) 明細書第4頁第4~5行に記載の「最終的に 得られる環化監合体がフィルムとしての性能が 劣つたものとなり」を「最終的に得られる現化 議合体をフィルムとしたときそのフィルム物性 が劣つたものとなり」と訂正する。
- (2) 間第 8 頁第12~13 行に記載の「かかる誘導体 化の反応」を「かか誘導体を得るための反応」と 訂正する。
- (3) 同第15頁第1~2行に記載の「この低分子量 1ソプレン重合体」を「この低分子量イソプレ ン電合体(第1表中、PIPと略配す)」と訂正 する。
- (4) 同第2頁第2行に配載の「無水マレイン酸」 を「無水マレイン酸(第1衷中、 MAn と略記す)」と訂正する。
- (5) 同第14頁に記載の第1妻を次のとおりに訂正する。

#### 特開昭57-145 TO3(ア)

(6) 第19頁第・6 行に記載の「実施例」で用いた」を「実施例」の実験に4 で用いた」と訂正する
(7) 第20頁第2 表の下に記載の「第1 表から明らからように、実施例2~4 で得られた環化化合体は、いずれも優れた密着性、側との相容性を示すが、比較例1 の環化量合体は密着性も不充分であり、また相容性も劣るものである。」を「第2 表から明らかなように、実施例2~4 で得られた環化量合体は、いずれも優れた密着性、側別との相密性を示す。」と訂正する。

#### 第 + 妻

			比!	交例		爽	施	64		HISTORY
実	験	MD.	1	2	3	4	. 5	6	7	8
MA	DO:	Pの 付加 %)	0	0.2 7	0.3 3	1.1	5. 5	5.9	1 1.9	1 2.5
Ø	ョウ	合体 製価 (法)	209	211	2 1 1	212	2 1 5	217	2 2 0	2 2 0
		- ブ t 験 果	不可	可	ay	便	便	侵	便	優
	もの	性	不可	不可	可	便	優	æ	委	#
相試	溶除	性	不可	町	優	` <b>Æ</b>	· 便	便	គ្យ	不可

変性 PIP : シスー 1,4 結合85%、粘度平均分子

量31,000の低分子量イソプレン重合体

に無水マレイン般を付加した変性低

国合体を意味する。

M.A.n.: 無水マレイン酸を意味する。

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:				
☐ BLACK BORDERS				
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES				
☐ FADED TEXT OR DRAWING				
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING				
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES				
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS				
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS				
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT				
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY				
□ OTHER:				

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.